Министерство образования и науки
Российской Федерации
Федеральное государственное
бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Тверской государственный университет»

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ
ИЗУЧЕНИЯ КЛАСТЕРОВ,
НАНОСТРУКТУР
И НАНОМАТЕРИАЛОВ**

МЕЖВУЗОВСКИЙ СБОРНИК НАУЧНЫХ ТРУДОВ

выпуск 9

ТВЕРЬ 2017

УДК 620.22:544+621.3.049.77+539.216.2:537.311.322: 530.145

ББК Ж36:Г5+В379

Ф50

Рецензирование статей осуществляется на основании Положения об рецензировании статей и материалов для опубликования в Межвузовском сборнике научных трудов «Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов».

Официальный сайт издания в сети Интернет:

www.physchemaspects.ru

Ф50 Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов [Текст]: межвуз. сб. науч. тр. / под общей редакцией В.М. Самсонова, Н.Ю. Сдобнякова. – Тверь: Твер. гос. ун-т, 2017. – Вып. 9. – 592 с.

ISBN 978-5-7609-1275-6

Зарегистрирован Федеральной службой по надзору в сфере связи, информационных технологий и массовых коммуникаций, свидетельство о регистрации СМИ ПИ № ФС 7747789 от 13.12.2011.

Сборник составлен из оригинальных статей теоретического и экспериментального характера, отражающих результаты исследований в области изучения физико-химических процессов с участием кластеров, наноструктур и наноматериалов физики, включая межфазные явления и нанотермодинамику. Сборник предназначен для научных и инженерно-технических работников, преподавателей ВУЗов, студентов и аспирантов. Издание подготовлено на кафедре общей физики Тверского государственного университета.

УДК 620.22:544+621.3.049.77+539.216.2:537.311.322: 530.145

ББК Ж36:Г5+В379

ISBN 978-5-7609-1275-6

ISSN 2226-4442

© Коллектив авторов, 2017

© Тверской государственной
университет, 2017

УДК 537.5

КОМПЬЮТЕРНЫЙ АНАЛИЗ СЕНСОРНЫХ СВОЙСТВ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ SnO_2 ПЛЕНОК.

1. РАСЧЕТ ПРОВОДИМОСТИ ГАЗОВОГО СЕНСОРА НА ОСНОВЕ НАНОЧАСТИЦ SnO_2

Л.В. Редель, С.Л. Гафнер

ФГБОУ ВО «Хакасский государственный университет им. Н.Ф. Катанова»

655017, Россия, Абакан, пр. Ленина, 90

sgafner@rambler.ru

DOI: 10.26456/pcascnn/2017.9.383

Аннотация: В работе представлены основные возможные механизмы проводимости компактированных наночастиц SnO_2 и проведен их компьютерный анализ. На основе полученных результатов с использованием модели контакта только между двумя частицами сделан вывод, что понижение площади контакта между частицами SnO_2 менее 30 нм может существенно улучшить восприимчивость сенсора к опасным газам.

Ключевые слова: полупроводники, компьютерное моделирование, нанокompактированный материал, газовые сенсоры.

1. Введение

Газовые сенсоры используются в химической и нефтехимической промышленности, в полупроводниковом производстве, сельском хозяйстве и машиностроении – практически везде, где требуется контроль и анализ газового состава. Потенциальная возможность возникновения случайных утечек веществ повышенной опасности ставит под угрозу безопасность рабочих и людей, проживающих вблизи промышленных объектов. Газовые датчики способны определять наличие токсичных или взрывоопасных веществ в окружающей среде и использование этих устройств может предотвратить нежелательные последствия для людей и природы [1]. Однако разнообразие токсичных веществ, различные условия их определения, технологические аспекты изготовления сенсорного материала и связанные с этим ограничения по эксплуатации делают проблему разработки газового датчика сложной задачей, требующей учета многих факторов. При этом подбор материала играет одну из ключевых ролей при разработке системы детекции.

В 1962 году была показана принципиальная возможность использования изменения проводимости оксида цинка в качестве аналитического сигнала для определения содержания в воздухе некоторых газов [2]. Это открытие стало стартовой точкой для применения оксидов металлов в качестве сенсорных материалов для газовых датчиков. Относительно простая технология формирования такого датчика позволяет исследовать свойства наноматериала на основе полупроводниковой пленки, что и делается очень интенсивно в течение последних 15 лет.

Прежде всего, это связано с высокой чувствительностью таких структур, которая обусловлена большим соотношением площади поверхности сенсора к его объему и малой абсолютной концентрацией собственных носителей [1].

2. Компьютерный анализ различных механизмов проводимости

При моделировании сенсорных свойств в качестве рабочего слоя был использован диоксид олова SnO_2 . SnO_2 из-за наличия кислородных вакансий в кристаллической решетке является полупроводником с проводимостью n -типа и шириной запрещенной зоны в 3,5 эВ [3]. Проводимость соединения между наночастицами напрямую зависит от толщины поверхностного слоя λ и именно на этом эффекте основан принцип действия газо-чувствительного сенсора. Степень изменения проводимости из-за взаимодействия с реагирующим газом в значительной мере определяется размерами наночастиц, что и было впервые показано в [4]. Далее будут представлены основные возможные механизмы проводимости и проведен их компьютерный анализ по отношению к некоторым экспериментальным параметрам.

Прежде всего, изучим влияние размера частиц на чувствительность сенсора, исходя из наличия одного контакта между ними, который может быть либо в виде закрытого канала (контакт Шоттки), либо в виде открытого канала. Эти каналы, в зависимости от размера частиц и концентрации определяемого газа, могут быть полностью обеднены свободными носителями заряда, переводя частицы из проводящего состояния в изолированное. С уменьшением размера используемых частиц можно ожидать повышение восприимчивости сенсора.

Термоионная эмиссия. Перемещение заряда через барьер Шоттки (переход без прямого соединения наночастиц) происходит, в основном, при помощи термоионной эмиссии [5]. Кроме этого, преодоление данного барьера возможно на основе квантово-механического туннелирования, которое наступает в случае сильно дотированного материала [6] и в предлагаемой работе не учитывается. Приближение Шоттки дает связь между степенью покрытия поверхности абсорбированным кислородом и высотой образующегося энергетического барьера. В случае термоионной эмиссии плотность тока находится по следующему выражению [5, 6]:

$$j = qn_b \sqrt{\frac{k_B T}{2\pi m_n}} \exp\left(-\frac{qV_B}{k_B T}\right) \left[\exp\left(\frac{qV_a}{k_B T}\right) - 1 \right] = q^2 n_b \sqrt{\frac{1}{2\pi m_n k_B T}} \exp\left(-\frac{qV_B}{k_B T}\right) V_a, \quad (1)$$

где q – заряд электрона, n_b – концентрация свободных электронов в объемном материале, m_n – масса электрона, а V_a – внешнее напряжение на переходе между двумя наночастицами, V_B – внешнее напряжение в самой

наночастице. При выводе формулы (1) было учтено, что $qV_a \ll k_B T$.

Для таких контактов справедлив закон Ома $j = \sigma \cdot E$, где σ – проводимость контакта. Тогда ток, протекающий через контакт, рассчитывают как

$$I_{GB} = A_{GB} \sigma \frac{V_a}{L},$$

где $A_{GB} = \pi D_N^2 / 4$ представляет величину площади контакта, L – расстояние между центрами соединенных наночастиц. Исходя из этого, в работе [5] было получено окончательное выражение для электрического сопротивления барьера Шоттки

$$R_{GB} = \frac{L}{A_{GB} \sigma} = \frac{\sqrt{2\pi m_n k_B T}}{A_{GB} q^2 n_b} \exp\left(\frac{qV_B}{k_B T}\right). \quad (2)$$

Сопротивление контакта Шоттки зависит, прежде всего, от площади соприкосновения частиц и высоты потенциального барьера. Проведенный далее компьютерный анализ показал, что сопротивление контакта Шоттки увеличивается с уменьшением площади контакта, однако при расчете чувствительности сенсора не было замечено ни каких изменений с уменьшением размера моделируемых частиц и, следовательно, уменьшением площади контакта.

Проводящие контакты. Если диаметры частиц D_p больше удвоенной толщины обедненной зоны и хорошо соединены между собой, что в случае наночастиц малого размера является нормальным, то между частицами возникает проводящий контакт и внутренние области частиц с постоянной электронной плотностью n_b образуют проводящий канал. Ширина канала непосредственно в месте контакта можно аппроксимировать кругом с диаметром $D_b = D_N - 2\lambda$. Вокруг данной области наблюдается обедненная зона с внешним диаметром D_N и внутренним D_b .

Ямазое [4] и Ванг [5] рассчитали проводимость контакта при предположении, что величина площади контакта остается постоянной. С учетом этого протекающий через контакт ток вычисляется по формуле

$$I_N = \pi \left(\frac{D_N}{2} - \lambda \right)^2 q \mu_b n_b E_N + \pi \left[\left(\frac{D_N}{2} \right)^2 - \left(\frac{D_N}{2} - \lambda \right)^2 \right] q \mu_d n_d E_N, \quad (3)$$

где q – элементарный заряд, μ – подвижность электронов (индекс n – в самой наночастице, индекс d – в месте контакта), n – плотность носителей заряда (индекс n – в самой наночастице, индекс d – в месте контакта) и E_N – напряжение электрического поля в месте соединения частиц.

Тогда сопротивление контакта определяется по следующему

соотношению (V_N – напряжение на контакте, I_N – сила тока, идущего через контакт)

$$R = \frac{V_N}{I_N} = \frac{L}{q\pi \left[\left(\frac{D_N}{2} - \lambda \right)^2 \mu_b n_b + \left[\left(\frac{D_N}{2} \right)^2 - \left(\frac{D_N}{2} - \lambda \right)^2 \right] \mu_d n_d \right]}. \quad (4)$$

На основе приведенных формул можно описать контакты только с открытым каналом. В случае открытого канала его ширина d_N линейно зависит от размера частицы d_G как $d_N = \alpha d_G$, где α – коэффициент, показывающий насколько ширина канала меньше диаметра соединяемых наночастиц. Для расчетов восприимчивости сенсора по отношению к угарному газу на основе формулы (4) были использованы следующие значения: $N_D = n_b = 3,5 \cdot 10^{24} \text{ м}^{-3}$, $\mu = 75 \text{ см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$, $N_o^o = 3,5 \cdot 10^{16} \text{ м}^{-2}$ [5], где N_o^o – степень покрытия наночастиц кислородом при отсутствии газа реагента.

Из полученных результатов ($\alpha = 0,8$) можно видеть, что для частиц с размером менее 40 нм или шириной канала менее 30 нм, сопротивление канала сильно увеличивается с соответствующим улучшением чувствительности сенсора (см. рис. 1).

Рис. 1. Изменение чувствительности S типичного открытого канала между частицами в зависимости от степени абсорбции газовых молекул N_r при $\alpha = 0,8$.

Проведенные далее исследования при $\alpha = 0,5$ показывают повышенную чувствительность рабочего слоя (см. рис. 2). Сопротивление понижается при ширине канала в 56 нм и концентрации газа реагента

$N_r = 8 \cdot 10^{15} \text{ м}^{-2}$ примерно на 20 %. Аналогичное понижение сопротивления при $\alpha = 0,8$ может быть достигнуто уже при степени покрытия поверхности сенсора $N_r = 7 \cdot 10^{14} \text{ м}^{-2}$, если ширина канала понижается до 20 нм.

Рис. 2. Изменение чувствительности S типичного открытого канала между частицами в зависимости от степени абсорбции газовых молекул N_r при $\alpha = 0,5$.

Контакт Шоттки из-за экспоненциальной связи между проводимостью и толщиной поверхностного слоя (формула (2)) показывает очень сильное изменение проводимости в зависимости от степени покрытия поверхности N_r химически абсорбируемым определяемым газом. С учетом формулы (2) сенсорная чувствительность, определяемая как $S = R_{N_r} / R_0$ (где R_{N_r} – сопротивление сенсора в атмосфере с добавлением газа реагента, R_0 – сопротивление сенсора в чистой атмосфере), оказывается принципиально независимой от размера используемых наночастиц. Однако в случае открытого канала размерные эффекты уже имеют место. Так при среднем размере частиц $D_p = 50$ нм чувствительность достигает значения равного четырем, в то время как при $D_p = 30$ нм практически на порядок превышает данное значение ($S = 36$).

Поликристаллические слои состоят из большого числа частиц самой разной величины. Использование различных экспериментальных методик позволяет влиять на виды контакта между частицами с различным диаметром контакта. На основе проведенного моделирования с использованием модели контакта только между двумя частицами уже

можно сделать вывод, что понижение площади контакта между частицами SnO_2 менее 30 нм может существенно улучшить восприимчивость сенсора к опасным газам. Таким образом, проведенные расчеты подтверждают предположение об улучшении чувствительности рабочего слоя сенсора при уменьшении используемых частиц или площади контакта между ними.

На основе сокращения площади контакта, заметного изменения сопротивления можно достичь при меньшей концентрации определяемого газа. При размере частиц в 40 нм обеднение данной частицы свободными носителями заряда существенно повышает сопротивление рабочего слоя. Частицы такого размера можно рассматривать как своего рода канал (открытый или закрытый) между частицами большего размера. Показанное при расчетах улучшение чувствительности позволяет сделать некоторые прогнозы по построению более качественных сенсоров. Для этого необходимо использовать при создании рабочего слоя значительную фракцию частиц с размерами от 20 до 40 нм. Сформированные на этой основе каналы будут иметь очень малые размеры и могут легко перейти из изолированного состояния в проводящее состояние даже при небольшой концентрации газа реагента, существенно улучшая показатели такого сенсорного устройства.

3. Заключение

В данной работе была исследована проводимость метало-оксидной SnO_2 пленки обусловленная взаимодействием определяемого газа (CO) с поверхностью данного слоя. Для этого на основе моделей химических реакций между газом реагентом и поверхностью полупроводниковой пленки была предложена модель для вычисления проводимости между двумя соединенными в результате технологического процесса частицами. Области с высокой плотностью свободных носителей заряда между частицами образуют каналы, которые в зависимости от концентрации определяемого газа могут находиться в проводящем или изолированном состоянии. Было показано, что уменьшение ширины такого канала должно приводить к повышению чувствительности сенсора.

Полученные результаты находятся в согласии с экспериментальными работами, где было показано, что чувствительность сенсора на основе SnO_2 повышается с ростом доли частиц с размерами между 20 и 40 нм по отношению к сенсору построенному на основе 50 нм частиц. Другой возможностью улучшения чувствительности сенсора может быть увеличение степени пористости нанокристаллической пленки.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 17-48-190320).

Библиографический список

1. Нанотехнологии в электронике / под. ред. Ю.А. Чаплыгина. – М.: Техносфера, 2015. – Вып. 3. – 476 с.
2. **Seiyama, T.** A new detector for gaseous components using semiconductive thin films / T. Seiyama, A. Kato, K. Fujiishi, M. Nagatani // *Analytical Chemistry*. – 1962. – V. 34. – I. 11. – P. 1502-1503.
3. **Robertson, J.** Electronic structures of SnO_2 , GeO_2 , PdO_2 , TeO_2 and MgF_2 / J. Robertson // *Journal of Physics C: Solid State Physics*. – 1979. – V. 12. – № 22. – P. 4767-4776.
4. **Xu, C.** Grain size effects on gas sensitivity of porous SnO_2 -based elements / C. Xu, J. Tamaki, N. Miura, N. Yamazoe // *Sensors and Actuators B: Chemical*. – 1991. – V. 3. – I. 2. – P. 147-155.
5. **Wang, X.** Transition between neck-controlled and grain-boundary-controlled sensitivity of metal-oxide gas sensors / X. Wang, S.S. Yee, W.P. Carey // *Sensors and Actuators B: Chemical*. – 1995. – V.25. – I. 1-3. – P. 454-457.
6. **Sze, S.M.** *Physics of semiconductor devices* / S.M. Sze. – 2nd ed. – New York: Wiley, 1981. – 868 p.